



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 48 950.5

**Anmeldetag:** 21. Oktober 2002

**Anmelder/Inhaber:** BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,  
Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Herstellung von besonders wenig durch Sauerstoff  
geschädigtem Polycarbonat

**IPC:** C 08 G, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 24. Juli 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Ebert

**Herstellung von besonders wenig durch Sauerstoff geschädigtem Polycarbonat**

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat nach dem Phasengrenzflächenverfahren unter Verwendung von Apparaten deren Leckrate  
5  $< 10^{-3}$  Liter He x mbar/s beträgt sowie die damit erhältlichen Polycarbonate.

Polycarbonat, das nach dem Phasengrenzflächenverfahren hergestellt wird, wird zur Verdampfung des Lösungsmittels als Schmelze zum Teil extremen Temperaturen ausgesetzt ( $>200^{\circ}\text{C}$ ). Die Gegenwart von Sauerstoff führt dabei zu einer nachhaltigen  
10 Schädigung des Polycarbonats.

In bisherigen Schriften wurde nur die Reduzierung des Sauerstoffgehaltes in der Bisphenolatlösung (DE-A 1 99 43 643, DE-A 1 99 43 644, WO-A 2000/39060) bzw. des Kontaktes von Bisphenol-Schmelze mit Sauerstoff (JP-A 06025044, JP-A  
15 06025045) beschrieben und deren positiver Einfluss auf die Farbqualität des Polycarbonats hervorgehoben. Ferner wurde die Zugabe von Stickstoff bei der Extrusion von Polycarbonatschmelze beschrieben (JP-A 08132437). Der Ausschluss von Sauerstoff im Kontakt mit der Schmelze ist aber bei diesen Anmeldungen nicht erreicht und es verbleiben demnach Schädigungen des Polycarbonats.

20 Ausgehend vom Stand der Technik bestand somit das Ziel, ein Verfahren bereitzustellen, welches die weitgehend schädigungsfreie Herstellung von Polycarbonat ermöglicht.

25 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass es ausreichend ist, wenn die Apparate, in denen die Polycarbonatschmelze hergestellt oder verarbeitet wird, eine Leckrate von  $< 10^{-3}$  Liter He x mbar/s aufweisen. Idealerweise erfüllen alle Apparate, Pumpen und Rohrleitungen welche in der Herstellung und/oder Verarbeitung von Polycarbonat eingesetzt werden diese Anforderung, mindestens jedoch die Apparate,  
30 welche in der Eindampf- und Extrusionstechnik, in denen Unterdruck  $< 1\text{bar}$  angelegt

wird, wie z.B. Ausdampfextruder, Rohr-/Strangverdampfer und deren Vakuumanlage/Brüdensysteme bzw. Spritzgussmaschinen/Extruder, eingesetzt werden.

5 Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat unter Verwendung von Apparaten deren Leckrate  $< 10^{-3}$  Liter He x mbar/s, vorzugsweise  $< 10^{-4}$  Liter He x mbar/s beträgt, besonders bevorzugt  $< 10^{-5}$  Liter He x mbar/s, ganz besonders bevorzugt  $< 10^{-6}$  Liter He x mbar/s beträgt.

10 Die Leckraten werden bspw. in der Art gemessen, dass z.B. ein Heliumgasmessgerät der Firma Leybold Typ 100, 100 plus oder 200 oder vergleichbare Geräte an die Brüdenleitungen eines Ausdampfextruders angeschlossen wird, gegebenenfalls mit einer zwischengeschalteten Vorpumpe, welche gegebenenfalls nur einen Teilstrom der Gasmenge zum Messgerät führt. Die Flansche am Extruder, den Abscheidern und den Domaufsätzen werden mit Heliumgas aus einer Gasflasche über eine Gaslanze  
15 bestrichen. Das Messgerät misst die Heliummenge, die durch die Flansche eingezogen wird und gibt eine Leckrate an. Dabei gilt eine Leckrate von  $< 10^{-3}$  Liter He x mbar/s als dicht und eine Leckrate  $> 10^{-3}$  Liter He x mbar/s als Leckage. Vor Durchführung der Messung können gegebenenfalls Messungen an einem Testleck durchgeführt werden. Ferner empfiehlt sich die Bestimmung des Grundniveaus an  
20 Helium in der Umgebung mittels des Messgeräts. Diese Konzentration wird dann als Null- oder Referenzwert verwendet. Mittels Ultraschall und Leckspray können ebenfalls Lecks in Flanschverbindungen gefunden werden, allerdings liegt hier die Nachweisgrenze bei  $10^{-2}$  Liter He x mbar/s und ist somit unempfindlicher als der beschriebene Heliumlecktest.

25 Das so hergestellte Polycarbonat zeichnet sich durch eine verbesserte Farbqualität aus und ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

30 Der besondere Vorteil dieses Verfahrens ist, dass die Dichtheit der Apparate einfach mittels eines Helium Lecktests überprüft werden kann und somit überraschender-

weise Verdrängungsgase für Sauerstoff, wie z.B. Stickstoff, und deren Installation unnötig werden.

Das Polycarbonat wird nach dem Phasengrenzflächenverfahren hergestellt. Dieses  
5 Verfahren zur Polycarbonatsynthese ist mannigfaltig in der Literatur beschrieben,  
so unter anderem bei

- Schnell, „Chemistry and Physics of Polycarbonates“, Polymer Reviews, Volume 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, S. 33-70;
- D.C. Prevorsek, B.T. Debona und Y. Kesten, Corporate Research Center, Allied  
10 Chemical Corporation, Morristown, New Jersey 07960: „Synthesis of Poly(ester  
Carbonate) Copolymers“ in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry  
Edition, Vol. 18,(1980)“; S. 75-90,
- D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, N. Nouvertne', BAYER AG, „Polycarbonates“  
in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Volume 1 1, Second  
15 Edition, 1988, S. 651-692 und schließlich
- Dres. U. Grigo, K. Kircher und P. R- Müller "Polycarbonate" in Becker/Braun,  
Kunststoff-Handbuch, Band 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester,  
Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, S. 118-145,

20 Sowie z.B. in EP-A 0 517 044 und vielen anderen Patentanmeldungen.

Gemäß diesem Verfahren erfolgt die Phosgenierung eines in wässrig-alkalischer  
Lösung ( oder Suspension ) vorgelegten Dinatriumsalzes eines Bisphenols (oder  
eines Gemisches verschiedener Bisphenole) in Gegenwart eines inerten organischen  
25 Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches, welches ein zweite Phase ausbildet.  
Die entstehenden, hauptsächlich in der organischen Phase vorliegenden, Oligo-  
carbonate werden mit Hilfe geeigneter Katalysatoren zu hochmolekularen, in der  
organischen Phase gelösten, Polycarbonaten aufkondensiert. Die organische Phase  
wird schließlich abgetrennt und das Polycarbonat durch verschiedene Aufarbeitungs-  
30 schritte daraus isoliert.

In diesem Verfahren wird eine wässrige Phase aus NaOH, einem oder mehreren Bisphenolen und Wasser verwendet, wobei die Konzentration dieser wässrigen Lösung bezüglich der Summe der Bisphenole, nicht als Natriumsalz sondern als freies Bisphenol gerechnet, zwischen 1 und 30 Gew. %, bevorzugt zwischen 3 und 25 Gew. %, besonders bevorzugt zwischen 3 und 8 Gew. % für Polycarbonate mit einem  $M_w > 45000$  und 12 bis 22 Gew. % für Polycarbonate mit einem  $M_w < 45000$ , variieren kann. Dabei kann es bei höheren Konzentrationen notwendig sein, die Lösungen zu temperieren. Das zur Lösung der Bisphenole verwendete Natriumhydroxid kann fest oder als wässrige Natronlauge verwendet werden. Die Konzentration der Natronlauge richtet sich nach der Zielkonzentration der angestrebten Bisphenolatlösung, liegt aber in der Regel zwischen 5 und 25 Gew.-%, bevorzugt 5 und 10 Gew.-%..., oder aber wird konzentrierter gewählt und anschließend mit Wasser verdünnt. Bei dem Verfahren mit anschließender Verdünnung werden Natronlaugen mit Konzentrationen zwischen 15 und 75 Gew. %, bevorzugt 25 und 55 Gew.-%, gegebenenfalls temperiert, verwendet. Der Alkaligehalt pro mol Bisphenol ist sehr von der Struktur des Bisphenols abhängig, bewegt sich aber in der Regel zwischen 0,25 mol Alkali / mol Bisphenol und 5,00 mol Alkali / mol Bisphenol, bevorzugt 1,5 - 2,5 Mol Alkali / mol Bisphenol und im Fall, dass Bisphenol A als alleiniges Bisphenol verwendet wird, 1,85 – 2,15 mol Alkali. Wird mehr als ein Bisphenol verwendet, so können diese zusammen gelöst werden. Es kann jedoch vorteilhaft sein, die Bisphenole getrennt in optimaler alkalischer Phase zu lösen und die Lösungen getrennt zu dosieren oder aber vereinigt der Reaktion zuzuführen. Weiterhin kann es von Vorteil sein, das oder die Bisphenole nicht in Natronlauge sondern in mit zusätzlichem Alkali ausgestatteter, verdünnter Bisphenolatlösung zu lösen. Die Lösevorgänge können von festem Bisphenol, meist in Schuppen oder Prillform oder auch von geschmolzenem Bisphenol ausgehen. Das eingesetzte Natriumhydroxid bzw. die Natronlauge kann nach dem Amalgamverfahren oder dem sogenannten Membranverfahren hergestellt worden sein. Beide Verfahren werden seit langer Zeit benutzt und sind dem Fachmann geläufig. Bevorzugt wird Natronlauge aus dem Membranverfahren verwendet.

Die so angesetzte wässrige Phase wird zusammen mit einer organischen Phase bestehend aus Lösungsmitteln für Polycarbonat, die gegenüber den Reaktanten inert sind und eine zweite Phase bilden, phosgeniert.

5 Die gegebenenfalls praktizierte Dosierung von Bisphenol nach oder während der Phosgen-einleitung kann so lange durchgeführt werden, wie Phosgen oder dessen unmittelbare Folgeprodukte, die Chlorkohlensäureester in der Reaktionslösung vorhanden sind.

10 Die Synthese von Polycarbonaten aus Bisphenolen und Phosgen im alkalischen Milieu ist eine exotherme Reaktion und wird in einem Temperaturbereich von  $-5^{\circ}\text{C}$  bis  $100^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt  $15^{\circ}\text{C}$  bis  $80^{\circ}\text{C}$ , ganz besonders bevorzugt  $25-65^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, wobei je nach Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gegebenenfalls unter Überdruck gearbeitet werden muss.

15

Für die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Polycarbonate geeignete Diphenole sind beispielsweise Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenyl, Bis-(hydroxyphenyl)-alkane, Bis(hydroxy-phenyl)-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfide, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, ( $\alpha,\alpha'$ -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropylbenzole, sowie deren alkylierte, kernalkylierte und kernhalogenierte Verbindungen.

20

Bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-1-phenyl-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-phenyl-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-m/p diisopropylbenzol, 2,2-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-sulfon, 2,4-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-m/p-diisopropyl-benzol und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

25

30

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-phenyl-ethan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 1, 1 -Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan und  
5 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Diese und weitere geeignete Diphenole sind z.B. in den US-A 2 999 835, 3 148 172, 2 991 273, 3 271 367, 4 982 014 und 2 999 846, in den deutschen Offenlegungsschriften 1 570 703, 2 063 050, 2 036 052, 2 211 956 und 3 832 396,  
10 der franzoesischen Patentschrift 1 561 518, in der Monographie "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, New York 1964, S. 28ff; S.102ff", und in "D.G. Legrand, J.T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker New York 2000, S. 72ff." beschrieben.

15 Im Falle der Homopolycarbonate wird nur ein Diphenol eingesetzt, im Falle der Copolycarbonate werden mehrere Diphenole eingesetzt, wobei selbstverständlich die verwendeten Bisphenole, wie auch alle anderen der Synthese zugesetzten Chemikalien und Hilfsstoffe mit den aus ihrer eigenen Synthese, Handhabung und Lagerung stammenden Verunreinigungen kontaminiert sein können, obwohl es  
20 wünschenswert ist, mit möglichst sauberen Rohstoffen zu arbeiten.

Die organische Phase kann aus einem oder Mischungen mehrerer Lösungsmittel bestehen. Geeignete Lösungsmittel sind chlorierte Kohlenwasserstoffe (aliphatische und/oder aromatische), bevorzugt Dichlormethan, Trichlorethylen, 1,1,1-  
25 Trichlorethan, 1,1,2- Trichlorethan und Chlorbenzol und deren Gemische. Es können jedoch auch aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, m/p/o-Xylol oder aromatische Ether wie Anisol allein, im Gemisch oder zusätzlich oder im Gemisch mit chlorierten Kohlenwasserstoffen verwendet werden. Eine andere Ausführungsform der Synthese verwendet Lösungsmittel welche Polycarbonat nicht  
30 lösen sondern nur anquellen. Es können daher auch Nichtlösungsmittel für Polycarbonat in Kombination mit Lösungsmitteln verwendet werden. Wobei dann als

Lösungsmittel auch in der wässrigen Phase lösliche Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran, 1,3/1,4-Dioxan oder 1,3-Dioxolan verwendet werden können, wenn der Lösungsmittelpartner die zweite organische Phase bildet.

- 5 Die beiden Phasen die das Reaktionsgemisch bilden werden gemischt, um die Reaktion zu beschleunigen. Das geschieht durch Eintrag von Energie über Scherung, d.h. Pumpen oder Rührer oder durch statische Mischer bzw. durch Erzeugung turbulenter Strömung mittels Düsen und/oder Blenden. Auch Kombinationen dieser Maßnahmen werden angewendet, oft auch wiederholt in zeitlicher oder apparativer
- 10 Abfolge. Als Rührer werden bevorzugt Anker-, Propeller-, MIG-Rührer, usw. eingesetzt, wie sie z.B. im Ullmann, "Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5. Auflage, Vol B2 , S. 251 ff. beschrieben sind. Als Pumpen werden Kreiselpumpen, oft auch mehrstufige, wobei 2 bis 9stufige bevorzugt sind, eingesetzt. Als Düsen und/oder Blenden werden Lochblenden bzw. an deren Stelle verjüngte Rohrstücke
- 15 oder auch Venturi- oder Lefosd Düsen eingesetzt.

- Der Eintrag des Phosgens kann gasförmig oder flüssig oder gelöst in Lösungsmittel erfolgen. Der verwendete Überschuss an Phosgen, bezogen auf die Summe der eingesetzten Bisphenole liegt zwischen 3 und 100 Mol % bevorzugt zwischen 5 und
- 20 50 Mol %. Wobei über einmalige oder mehrfache Nachdosierung von Natronlauge oder entsprechende Nachdosierung von Bisphenolatlösung der pH-Wert der wässrigen Phase während und nach der Phosgendosierung im alkalischen Bereich, bevorzugt zwischen 8,5 und 12 gehalten wird, während er nach der Katalysatorzugabe bei 10 bis 14 liegen sollte. Die Temperatur während der Phosgenierung be-
- 25 trägt 25 bis 85°C, bevorzugt 35 bis 65°C, wobei je nach verwendetem Lösungsmittel auch unter Überdruck gearbeitet werden kann.

- Die Phosgendosierung kann direkt in das beschriebene Gemisch der organischen und wässrigen Phase erfolgen oder aber auch ganz oder teilweise, vor der Mischung der
- 30 Phasen, in eine der beiden Phasen, die anschließend mit der entsprechenden anderen Phase gemischt wird. Weiterhin kann das Phosgen ganz oder teilweise in einen



- rückgeführten Teilstrom des Synthesegemisches aus beiden Phasen dosiert werden, wobei dieser Teilstrom vorzugsweise vor der Katalysatorzugabe rückgeführt wird. In einer anderen Ausführungsform werden die beschriebene wässrige Phase mit der das Phosgen enthaltenden organischen Phase gemischt und anschließend nach einer
- 5 Verweilzeit von 1 Sekunde bis 5 min, bevorzugt 3 Sekunden bis 2 Minuten dem oben erwähnten rückgeführten Teilstrom zugesetzt oder aber die beiden Phasen, die beschriebene wässrige Phase mit der das Phosgen enthaltenden organischen Phase werden direkt in dem oben erwähnten rückgeführten Teilstrom gemischt. In allen diesen Ausführungsformen sind die oben beschriebenen pH-Wertbereiche zu
- 10 beachten und gegebenenfalls durch einmalige oder mehrfache Nachdosierung von Natronlauge oder entsprechende Nachdosierung von Bisphenolatlösung einzuhalten. Ebenso muss der Temperaturbereich gegebenenfalls durch Kühlung oder Verdünnung eingehalten werden.
- 15 Die Durchführung der Polycarbonatsynthese kann kontinuierlich oder diskontinuierlich geschehen. Die Reaktion kann daher in Rührkesseln, Rohrreaktoren, Umpumpreaktoren oder Rührkesselkaskaden oder deren Kombinationen erfolgen, wobei durch Verwendung der bereits erwähnten Mischorgane sicherzustellen ist, dass wässrige und organische Phase sich möglichst erst dann entmischen, wenn das
- 20 Synthesegemisch ausreagiert hat, d.h. kein verseifbares Chlor von Phosgen oder Chlorkohlensäureestern mehr enthält.
- Die zur Regelung des Molekulargewichtes benötigten monofunktionellen Kettenabbrecher, wie Phenol oder Alkylphenole, insbesondere Phenol, p-tert. Butylphenol, iso-Octylphenol, Cumylphenol, deren Chlorkohlensäureester oder Säurechloride von
- 25 Monocarbonsäuren bzw. Gemischen aus diesen Kettenabbrechern, werden entweder mit dem Bisphenolat bzw. den Bisphenolaten der Reaktion zugeführt oder aber zu jedem beliebigen Zeitpunkt der Synthese zugesetzt, solange im Reaktionsgemisch noch Phosgen oder Chlorkohlensäureendgruppen vorhanden sind, bzw. im Falle der
- 30 Säurechloride und Chlorkohlensäureester als Kettenabbrecher, solange genügend phenolische Endgruppen des sich bildenden Polymers zur Verfügung stehen.

Vorzugsweise werden der oder die Kettenabbrecher jedoch nach der Phosgenierung an einem Ort oder zu einem Zeitpunkt zugegeben, wenn kein Phosgen mehr vorliegt, aber der Katalysator noch nicht dosiert wurde, bzw. sie werden vor dem Katalysator, mit dem Katalysator zusammen oder parallel dazu dosiert.

5

In der gleichen Weise werden eventuell zu verwendende Verzweiger oder Verzweigmischungen der Synthese zugesetzt, üblicherweise jedoch vor den Kettenabbrechern. Üblicherweise werden Trisphenole, Quarterphenole oder Säurechloride von Tri- oder Tetracarbonsäuren verwendet, oder auch Gemische der Polyphenole oder der Säurechloride.

10

Einige der verwendbaren Verbindungen mit drei oder mehr als drei phenolischen Hydroxylgruppen sind beispielsweise

15

Phloroglucin,

4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hepten-2,

4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan,

1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol,

1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan,

20

Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan,

2,2-Bis-(4,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl)-propan,

2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol,

Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan,

25

Einige der sonstigen trifunktionellen Verbindungen sind 2,4-Dihydroxybenzoesäure, Trimesinsäure, Cyanurchlorid und 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol.

30

Bevorzugte Verzweiger sind 3,3-Bis-(3-methyl-4-hydroxyphenyl)-2-oxo-2,3-dihydroindol und 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan.

Die in der Phasengrenzflächensynthese verwendeten Katalysatoren sind tert. Amine, insbesondere Triethylamin, Tributylamin, Trioctylamin, N-Ethylpiperidin, N-Methylpiperidin, N-i/n-Propylpiperidin; quartäre Ammoniumsalze wie Tetrabutylammonium- / Tributylbenzylammonium- / Tetraethylammonium- hydroxid / -chlorid / -bromid / -hydrogensulfat / -tetrafluoroborat; sowie die den Ammoniumverbindungen entsprechenden Phosphoniumverbindungen. Ammonium- und Phosphoniumverbindungen werden in diesem Kontext gemeinsam auch als Oniumverbindungen bezeichnet.

10 Diese Verbindungen sind als typische Phasengrenzflächen-Katalysatoren in der Literatur beschrieben, kommerziell erhältlich und dem Fachmann geläufig. Die Katalysatoren können einzeln, im Gemisch oder auch neben- und nacheinander der Synthese zugesetzt werden, gegebenenfalls auch vor der Phosgenierung, bevorzugt sind jedoch Dosierungen nach der Phosgeneintragung, es sei denn, es wird eine  
15 Oniumverbindung oder Gemische aus Oniumverbindungen als Katalysatoren verwendet, dann ist eine Zugabe vor der Phosgendosierung bevorzugt.

Die Dosierung des Katalysators oder der Katalysatoren kann in Substanz, in einem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise dem der Polycarbonatsynthese, oder auch als  
20 wässrige Lösung, im Falle der tert. Amine dann als deren Ammoniumsalze mit Säuren, bevorzugt Mineralsäuren, insbesondere Salzsäure, erfolgen. Bei Verwendung mehrerer Katalysatoren oder der Dosierung von Teilmengen der Katalysatorgesamtmenge können natürlich auch unterschiedliche Dosierungsweisen an verschiedenen Orten oder zu verschiedenen Zeiten vorgenommen werden.

25 Die Gesamtmenge der verwendeten Katalysatoren liegt zwischen 0,001 bis 10 Mol % bezogen auf Mole eingesetzte Bisphenole, bevorzugt 0,01 bis 8 Mol %, besonders bevorzugt 0,05 bis 5 Mol %.

30 Nach Eintrag des Phosgens kann es vorteilhaft sein, eine gewisse Zeit die organische Phase und die wässrige Phase zu durchmischen, bevor gegebenenfalls Verzweiger,

sofern dieser nicht gemeinsam mit dem Bisphenolat dosiert wird, Kettenabbrecher und Katalysator zugegeben werden. Eine derartige Nachreaktionszeit kann nach jeder Dosierung von Vorteil sein. Diese Nachrührzeiten liegen, insofern sie eingelegt werden, zwischen 10 Sekunden und 60 Minuten, bevorzugt zwischen 30 sec. und 40 Minuten, besonders bevorzugt zwischen 1 und 15 min.

Das ausreagierte, höchstens noch Spuren an ( $<2$  ppm) Chlorkohlensäureestern enthaltende mindestens zweiphasige Reaktionsgemisch lässt man zur Phasentrennung absitzen. Die wässrige alkalische Phase wird evt. ganz oder teilweise als wässrige Phase zurück in die Polycarbonatsynthese geleitet oder aber der Abwasseraufarbeitung zugeführt, wo Lösungsmittel- und Katalysatoranteile abgetrennt und rückgeführt werden. In einer anderen Variante der Aufarbeitung wird nach Abtrennung der organischen Verunreinigungen, insbesondere von Lösungsmitteln und Polymerresten, und gegebenenfalls nach der Einstellung eines bestimmten pH-Wertes, z.B. durch Natronlaugezugabe, das Salz abgetrennt, welches z. B. der Chloralkalielektrolyse zugeführt werden kann, während die wässrige Phase gegebenenfalls wieder der Synthese zugeführt wird.

Die organische, das Polymer enthaltende Phase muss nun von allen Kontaminationen alkalischer, ionischer oder katalytischer Art gereinigt werden. Sie enthält auch nach einem oder mehreren Absetzvorgängen, gegebenenfalls unterstützt durch Durchläufe durch Absetzkessel, Rührkessel, Coalescer oder Separatoren bzw. Kombinationen aus diesen Maßnahmen - wobei gegebenenfalls Wasser in jedem oder einigen Trennschritten gegebenenfalls unter Verwendung von aktiven oder passiven Mischorganen zudosiert werden kann - noch Anteile der wässrigen alkalischen Phase in feinen Tröpfchen sowie den Katalysator, in der Regel ein tert. Amin.

Nach dieser groben Abtrennung der alkalischen, wässrigen Phase wird die organische Phase ein oder mehrmals mit verdünnten Säuren, Mineral-, Carbon- Hydroxycarbon- und/oder Sulfonsäuren gewaschen. Bevorzugt sind wässrige Mineralsäuren insbesondere Salzsäure, phosphorige Säure und Phosphorsäure oder Mischungen dieser

Säuren. Die Konzentration dieser Säuren sollte im Bereich 0,001 bis 50 Gew. %, bevorzugt 0,01 bis 5 Gew. % liegen.

5 Weiterhin wird die organische Phase mit entsalztem oder destilliertem Wasser wiederholt gewaschen. Die Abtrennung der, gegebenenfalls mit Teilen der wässrigen Phase dispergierten, organischen Phase nach den einzelnen Waschschritten geschieht mittels Absetzkessel, Rührkessel, Coalescer oder Separatoren bzw. Kombinationen aus diesen Maßnahmen, wobei das Waschwasser zwischen den Waschschritten gegebenenfalls unter Verwendung von aktiven oder passiven Mischorganen zudosiert werden kann.

10 Zwischen diesen Waschschritten oder auch nach der Wäsche können gegebenenfalls Säuren, vorzugsweise gelöst im Lösungsmittel welches der Polymerlösung zugrunde liegt, zugegeben werden. Bevorzugt werden hier Chlorwasserstoffgas und  
15 Phosphorsäure oder phosphorige Säure verwendet, die gegebenenfalls auch als Mischungen eingesetzt werden können.

Die so erhaltene, gereinigte Polymerlösung sollte nach dem letzten Trennvorgang nicht mehr als 5 Gew. %, bevorzugt weniger als 1 Gew. %, ganz besonders bevorzugt  
20 weniger als 0,5 Gew. % Wasser enthalten.

Die Isolierung des Polymers aus der Lösung kann durch Verdampfen des Lösungsmittels mittels Temperatur, Vakuum oder eines erhitzten Schleppgases erfolgen. Andere Isolierungsmethoden sind Kristallisation und Fällung.

25 Geschieht die Konzentrierung der Polymerlösung und eventuell auch die Isolierung des Polymeren durch Abdestillation des Lösungsmittels, gegebenenfalls durch Überhitzung und Entspannung, so spricht man von einem 'Flash-Verfahren' siehe auch "Thermische Trennverfahren", VCH Verlagsanstalt 1988, S. 114; wird statt  
30 dessen ein geheiztes Trägergas zusammen mit der einzudampfenden Lösung versprüht, so spricht man von einer 'Sprühverdampfung/Sprühtrocknung' bei-

spielhaft beschrieben in Vauck, "Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik", Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 2000, 11.Auflage, S. 690. Alle diese Verfahren sind in der Patentliteratur und in Lehrbüchern beschrieben und dem Fachmann geläufig.

5

Bei der Entfernung des Lösungsmittels durch Temperatur (Abdestillieren) oder dem technisch effektiveren Flash-Verfahren erhält man hochkonzentrierte Polymerschmelzen. Bei dem bekannten Flashverfahren werden Polymerlösungen wiederholt unter leichtem Überdruck auf Temperaturen oberhalb des Siedepunktes unter Normaldruck erhitzt und diese, bezüglich des Normaldruckes, überhitzten Lösungen anschließend in ein Gefäß mit niedrigerem Druck, z.B. Normaldruck, entspannt. Es kann dabei von Vorteil sein, die Aufkonzentrationsstufen, oder anders ausgedrückt die Temperaturstufen der Überhitzung nicht zu groß werden zu lassen sondern lieber ein zwei- bis vierstufiges Verfahren zu wählen.

10

15

Aus den so erhaltenen hochkonzentrierten Polymerschmelzen können die Reste des Lösungsmittels entweder direkt aus der Schmelze mit Ausdampfextrudern (BE-A 866 991, EP-A 0 411 510, US-A 4 980 105, DE-A 33 32 065), Dünnschichtverdampfern (EP-A 0 267 025), Fallfilmverdampfern, Strangverdampfern oder durch Friktionskompaktierung (EP-A 0 460 450), gegebenenfalls auch unter Zusatz eines Schleppmittels, wie Stickstoff oder Kohlendioxid oder unter Verwendung von Vakuum (EP-A 0 039 96, EP-A 0 256 003, US-A 4 423 207) ; entfernt werden, alternativ auch durch anschließende Kristallisation (DE-A 34 29 960) und Ausheizen der Reste des Lösungsmittels in der festen Phase ( US-A 3 986 269, DE-A 20 53 876).

20

25

Granulate erhält man, wenn möglich, durch direktes Abspinnen der Schmelze und anschließender Granulierung oder aber durch Verwendung von Austragsextrudern von denen in Luft oder unter Flüssigkeit, meist Wasser, abgesponnen wird. Werden Extruder benutzt, so kann man der Schmelze, vor diesem Extruder, gegebenenfalls

30

unter Einsatz von statischen Mischern oder durch Seitenextruder im Extruder, Additive zusetzen.

5 Granulate erhält man, wenn möglich, durch direktes Abspinnen der Schmelze und anschließender Granulierung oder aber durch Verwendung von Austragsextrudern von denen in Luft oder unter Flüssigkeit, meist Wasser, abgesponnen wird. Werden Extruder benutzt, so kann man der Schmelze, vor diesem Extruder, gegebenenfalls unter Einsatz von statischen Mischern oder durch Seitenextruder im Extruder, Additive zusetzen.

10 Bei einer Versprühung wird die Polymerlösung gegebenenfalls nach Erhitzung entweder in ein Gefäß mit Unterdruck verdüst oder mittels einer Düse mit einem erhitzten Trägergas, z.B. Stickstoff, Argon oder Wasserdampf in ein Gefäß mit Normaldruck verdüst. In beiden Fällen erhält man in Abhängigkeit von der  
15 Konzentration der Polymerlösung Pulver (verdünnt) oder Flocken (konzentriert) des Polymers, aus dem gegebenenfalls auch die letzten Reste des Lösungsmittels wie oben entfernt werden müssen. Anschließend kann mittels eines Compoundierextruders und anschließender Abspinnung Granulat erhalten werden. Auch hier können Additive, wie oben beschrieben, in der Peripherie oder dem Extruder selbst,  
20 zugesetzt werden. Oftmals muss vor der Extrusion aufgrund der geringen Schüttdichte der Pulver und Flocken ein Kompaktierungsschritt für das Polymerpulver eingesetzt werden.

Aus der gewaschenen und gegebenenfalls noch aufkonzentrierten Lösung des  
25 Polycarbonates kann durch Zugabe eines Nichtlösungsmittels für Polycarbonat das Polymer weitgehend kristallin ausgefällt werden. Hierbei ist es vorteilhaft erst eine geringe Menge des Nichtlösers zuzugeben und gegebenenfalls auch Wartezeiten zwischen den Zugaben der Chargen an Nichtlösungsmittel einzulegen. Es kann außerdem von Vorteil sein, verschiedene Nichtlöser einzusetzen. Verwendung als  
30 Fällungsmittel finden hier z.B. Kohlenwasserstoffe, insbesondere Heptan, i-Octan, Cyclohexan und Alkohole wie Methanol, Ethanol, i-Propanol.

Bei der Fällung wird in der Regel die Polymerlösung langsam einem Fällungsmittel zugesetzt, hier werden meist Alkohole wie Methanol, Ethanol, i-Propanol., aber auch Cyclohexan oder Aceton verwendet.

5

Die so erhaltenen Materialien werden wie bei der Sprühverdampfung beschrieben zu Granulat verarbeitet und gegebenenfalls additiviert.

10

Nach anderen Verfahren werden Fällungs- und Kristallisations-Produkte oder amorph erstarrte Produkte in feinkörniger Form durch Überleiten von Dämpfen eines oder mehrer Nichtlösungsmittel für Polycarbonat, unter gleichzeitiger Erhitzung unterhalb der Glasatemperatur kristallisiert und weiter zu höheren Molekulargewichten aufkondensiert. Handelt es sich dabei um Oligomere, gegebenenfalls mit unterschiedlichen Endgruppen (Phenolische und Kettenabbrecherenden), so spricht man von Festphasenaufkondensation.

15

Der Zusatz von Additiven dient der Verlängerung der Nutzungsdauer oder der Farbe (Stabilisatoren), der Vereinfachung der Verarbeitung (z.B. Entformer, Fließhilfsmittel, Antistatika) oder der Anpassung der Polymereigenschaften an bestimmte Belastungen (Schlagzähmodifikatoren, wie Kautschuke; Flammenschutzmittel, Farbmittel, Glasfasern).

20

Diese Additive können einzeln oder in beliebigen Mischungen oder mehreren verschiedenen Mischungen der Polymerschmelze zugesetzt werden und zwar direkt bei der Isolierung des Polymeren oder aber nach Aufschmelzung von Granulat in einem sogenannten Compoundierungsschritt. Dabei können die Additive beziehungsweise deren Mischungen als Feststoff, also als Pulver, oder als Schmelze der Polymerschmelze zugesetzt werden. Eine andere Art der Dosierung ist die Verwendung von Masterbatches oder Mischungen von Masterbatches der Additive oder Additivmischungen.

25

30



Geeignete Additive sind beispielsweise beschrieben in "Additives for Plastics Handbook, John Murphy, Elsevier, Oxford 1999", im "Plastics Additives Handbook, Hans Zweifel, Hanser, München 2001".

5 Geeignete Antioxidantien bzw. Thermostabilisatoren sind beispielsweise:

Alkylierte Monophenole

Alkylthiomethylphenole

Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone

10 Tocopherole

Hydroxylierte Thiodiphenylether

Alkylidenbisphenole

O-, N- und S-Benzylverbindungen

.Hydroxybenzylierte Malonate,

15 Aromatische Hydroxybenzylverbindungen,

Triazinverbindungen

Acylaminophenole,

Ester von  $\beta$ -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure

Ester von  $\beta$ -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionsäure

20 Ester von  $\beta$ -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure

Ester von 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylelessigsäure

Amide of  $\beta$ -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure,

Geeignete Thiosynergisten

Sekundäre Antioxidantien, Phosphite und Phosphonite

25 Benzofuranone und Indolinone

Bevorzugt sind organische Phosphite, Phosphonate und Phosphane, meist solche bei denen die organischen Reste völlig oder teilweise aus gegebenenfalls substituierten aromatischen Resten bestehen.

Als Komplexierungsmittel für Schwermetalle und zur Neutralisation von Alkalispuren sind o/m Phosphorsäuren, ganz oder teilweise veresterte Phosphate oder Phosphite geeignet,

5 Als Lichtschutzmittel ( UV-Absorber ) sind geeignet

2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole,

2-Hydroxybenzophenone,

Ester von substituierten und unsubstituierten Benzoesäuren,

10 Acrylate.

Sterisch gehinderte Amine.

Oxamide,

2.8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine,

15 bevorzugt sind substituierte Benzotriazole.

Polypropylenglykole allein oder in Kombination mit z.B. Sulfonen oder Sulfonamiden als Stabilisatoren können gegen die Schädigung durch Gamma-Strahlen verwendet werden.

20

Diese und andere Stabilisatoren können einzeln oder in Kombinationen verwendet werden und in den genannten Formen dem Polymer zugesetzt werden.

25 Außerdem können Verarbeitungshilfsmittel wie Entformungsmittel, meist Derivate langkettiger Fettsäuren, zugesetzt werden. Bevorzugt sind z.B. Pentaerythrittetra-  
stearat und Glycerinmonostearat. Sie werden allein oder im Gemisch vorzugsweise in einer Menge von 0,02 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Masse der Zusammensetzung eingesetzt.

30 Geeignete flammhemmende Additive sind Phosphatester, d.h. Triphenylphosphat, Resorcindiphosphorsäureester, bromhaltige Verbindungen, wie bromierte Phosphor-

säureester, bromierte Oligocarbonate und Polycarbonate, sowie bevorzugt Salze fluorierter organischer Sulfonsäuren.

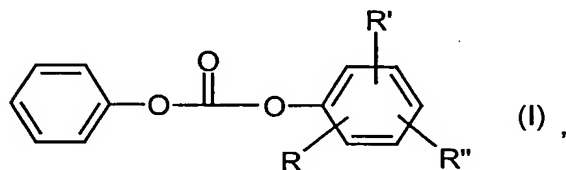
5 Geeignete Schlagzähmacher sind Butadienkautschuk mit aufgepfropftem Styrol-Acrylnitril oder Methylmethacrylat, Ethylen-Propylen-Kautschuke mit aufgepfropftem Maleinsäureanhydrid, Ethyl- und Butylacrylatkautschuke mit aufgepfropftem Methylmethacrylat oder Styrol-Acrylnitril, interpenetrierende Siloxan- und Acrylat-Netzwerke mit aufgepfropftem Methylmethacrylat oder Styrol-Acrylnitril.

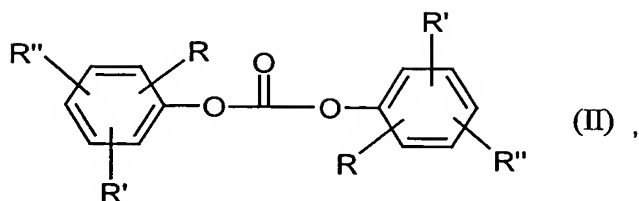
10 Desweiteren können Farbmittel, wie organische Farbstoffe oder Pigmente oder anorganische Pigmente, IR-Absorber, einzeln, im Gemisch oder auch in Kombination mit Stabilisatoren, Glasfasern, Glas(hohl)kugeln, anorganischen Füllstoffen zugesetzt werden.

15 Desweiteren kann das Polycarbonat erfindungsgemäß auch nach dem Schmelzumesterungsverfahren hergestellt werden, welches beispielsweise beschrieben wird in Hermann Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, Vol. 9, 1964, Seiten 44 bis 51, DE-A-1 031 512, US-A 3,022,272, US 5,340,905 und US 5,399,659).

20 Beim Schmelzumesterungsverfahren werden die bereits beim Phasengrenzflächenverfahren beschriebenen aromatischen Dihydroxyverbindungen, mit Kohlensäurediestern unter Zuhilfenahme von geeigneten Katalysatoren und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen in der Schmelze umgeestert

25 Kohlensäurediester im Sinne der Erfindung sind solche der Formel (I) und (II)





wobei

- 5      $R, R'$  und  $R''$  unabhängig voneinander H, gegebenenfalls verzweigte  $C_1$ - $C_{34}$ -Alkyl/Cycloalkyl,  $C_7$ - $C_{34}$ -Alkaryl oder  $C_6$ - $C_{34}$ -Aryl darstellen können,

beispielsweise

- |    |   |                                   |
|----|---|-----------------------------------|
| 10 | Diphenylcarbonat,                                     |                                   |
|    | Butylphenyl-phenylcarbonat,                           | Di-Butylphenylcarbonat,           |
|    | Isobutylphenyl-phenylcarbonat,                        | Di-Isobutylphenylcarbonat,        |
|    | tert-Butylphenyl-phenylcarbonat,                      | Di-tert-Butylphenylcarbonat,      |
|    | n-Pentylphenyl-phenylcarbonat,                        | Di-(n-Pentylphenyl)carbonat,      |
| 15 | n-Hexylphenyl-phenylcarbonat,                         | Di-(n-Hexylphenyl)carbonat,       |
|    | Cyclohexylphenyl-phenylcarbonat,                      | Di-Cyclohexylphenylcarbonat,      |
|    | Phenylphenol-phenylcarbonat,                          | Di-Phenylphenolcarbonat,          |
|    | Isooctylphenyl-phenylcarbonat,                        | Di-Isooctylphenylcarbonat,        |
|    | n-Nonylphenyl-phenylcarbonat,                         | Di-(n-Nonylphenyl)carbonat,       |
| 20 | Cumylphenyl-phenylcarbonat,                           | Di-Cumylphenylcarbonat,           |
|    | Naphthylphenyl-phenylcarbonat,                        | Di-Naphthylphenylcarbonat,        |
|    | Di-tert-Butylphenyl-phenylcarbonat,                   | Di-(Di-tert-Butylphenyl)carbonat, |
|    | Dicumylphenyl-phenylcarbonat,                         | Di-(Dicumylphenyl)carbonat,       |
|    | 4-Phenoxyphenyl-phenylcarbonat,                       | Di-(4-Phenoxyphenyl)carbonat,     |
| 25 | 3-Pentadecylphenyl-phenylcarbonat,                    | Di-(3-Pentadecylphenyl)carbonat   |
|    | Tritylphenyl-phenylcarbonat, Di-Tritylphenylcarbonat, |                                   |

bevorzugt

- Diphenylcarbonat,  
 tert-Butylphenyl-phenylcarbonat, Di-tert-Butylphenylcarbonat,  
 Phenylphenol-phenylcarbonat, Di-Phenylphenolcarbonat,  
 5 Cumylphenyl-phenylcarbonat, Di-Cumylphenylcarbonat,

besonders bevorzugt Diphenylcarbonat.

Es können auch Mischungen der genannten Kohlensäurediester eingesetzt werden.

10

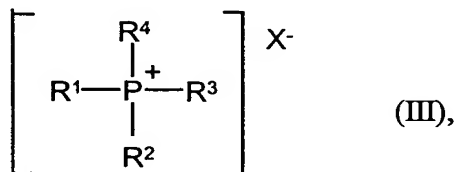
Der Anteil an Kohlensäureester beträgt 100 bis 130 mol-%, bevorzugt 103 bis 120 mol-%, besonders bevorzugt 103 bis 109 mol-%, bezogen auf die Dihydroxyverbindung.

15

Als Katalysatoren im Sinne der Erfindung werden im Schmelzumesterungsverfahren wie in der genannten Literatur beschrieben basische Katalysatoren wie beispielsweise Alkali- und Erdalkalihydroxide und -oxide aber auch Ammonium- oder Phosphoniumsalze, im Folgenden als Oniumsalze bezeichnet, eingesetzt. Bevorzugt werden dabei Oniumsalze, besonders bevorzugt Phosphoniumsalze eingesetzt.

20

Phosphoniumsalze im Sinne der Erfindung sind solche der Formel (III)



wobei

25

$\text{R}^{1-4}$  dieselben oder verschiedene  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ -Alkyle,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -Aryle,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{10}$ -Aralkyle oder  $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ -Cycloalkyle sein können, bevorzugt Methyl oder  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ -Aryle, besonders bevorzugt Methyl oder Phenyl, und

X<sup>-</sup> ein Anion wie Hydroxid, Sulfat, Hydrogensulfat, Hydrogencarbonat, Carbonat, ein Halogenid, bevorzugt Chlorid, oder ein Alkoholat der Formel OR sein kann, wobei R C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-Aryl oder C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Aralkyl, bevorzugt Phenyl, sein kann. Bevorzugte Katalysatoren sind

5

Tetraphenylphosphoniumchlorid,  
Tetraphenylphosphoniumhydroxid,  
Tetraphenylphosphoniumphenolat,  
besonders bevorzugt Tetraphenylphosphoniumphenolat.

10

Sie werden bevorzugt in Mengen von 10<sup>-8</sup> bis 10<sup>-3</sup> mol, bezogen auf ein mol Bisphenol, besonders bevorzugt in Mengen von 10<sup>-7</sup> bis 10<sup>-4</sup> mol, eingesetzt.

15

Weitere Katalysatoren können allein oder gegebenenfalls zusätzlich zu dem Oniumsalz verwendet werden, um die Geschwindigkeit der Polymerisation zu erhöhen. Dazu gehören Salze von Alkalimetallen und Erdalkalimetallen, wie Hydroxide, Alkoxide und Aryloxide von Lithium, Natrium und Kalium, vorzugsweise Hydroxid-, Alkoxid- oder Aryloxidsalze von Natrium. Am meisten bevorzugt sind Natriumhydroxid- und Natriumphenolat. Die Mengen des Cokatalysators können im Bereich von 1 bis 200 ppb, vorzugsweise 5 bis 150 ppb und am meisten bevorzugt 10 bis 125 ppb liegen, jeweils berechnet als Natrium.

20

25

30

Die Umesterungsreaktion der aromatischen Dihydroxyverbindung und des Kohlensäurediester in der Schmelze wird bevorzugt in zwei Stufen durchgeführt. In der ersten Stufe findet das Aufschmelzen der aromatischen Dihydroxyverbindung und des Kohlensäurediester bei Temperaturen von 80 - 250°C, bevorzugt 100 - 230°C, besonders bevorzugt 120 - 190°C unter normalem Druck in 0 - 5 Stunden, bevorzugt 0,25 - 3 Stunden statt. Nach Zugabe des Katalysators wird durch Anlegen von Vakuum (bis zu 2 mm Hg) und Erhöhung der Temperatur (auf bis zu 260°C) durch Abdestillieren des Monophenols das Oligocarbonat aus der aromatischen Dihydroxyverbindung und dem Kohlensäurediester hergestellt. Hierbei fällt die Hauptmenge an

Brüden aus dem Prozess an. Das so hergestellte Oligocarbonat hat eine mittlere Gewichtsmolmasse  $M_w$  (ermittelt durch Messung der rel. Lösungsviskosität in Dichlormethan oder in Mischungen gleicher Gewichtsmengen Phenol/o-Dichlorbenzol geeicht durch Lichtstreuung) im Bereich von 2000 bis 18 000 bevorzugt von 4 000 bis 15 000.

In der zweiten Stufe wird bei der Polykondensation durch weiteres Erhöhen der Temperatur auf 250 - 320°C, bevorzugt 270 - 295°C und einem Druck von <2 mm Hg das Polycarbonat hergestellt. Hierbei wird der Rest an Brüden aus dem Prozess entfernt.

Die Katalysatoren können auch in Kombination (zwei oder mehrere) miteinander eingesetzt werden.

Beim Einsatz von Alkali-/ Erdalkalimetallkatalysatoren kann es vorteilhaft sein, die Alkali-/ Erdalkalimetallkatalysatoren zu einem späteren Zeitpunkt (z. B. nach der Oligocarbonatsynthese bei der Polykondensation in der zweiten Stufe) zuzusetzen.

Die Reaktion der aromatischen Dihydroxyverbindung und des Kohlensäurediester zum Polycarbonat kann im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich durchgeführt werden, beispielsweise in Rührkesseln, Dünnschichtverdampfern, Fallfilmverdampfern, Rührkesselkaskaden, Extrudern, Knetern, einfachen Scheibenreaktoren und Hochviskosscheibenreaktoren.

Die aromatischen Polycarbonate dieses Verfahrens können mittlere Gewichtsmolmassen  $M_w$  aufweisen, bevorzugt sollen mittlere Gewichtsmolmassen  $M_w$  von 18000 bis 80000, vorzugsweise 19000 - 50000 haben, ermittelt durch Messung der rel. Lösungsviskosität in Dichlormethan oder in Mischungen gleicher Gewichtsmengen Phenol/o-Dichlorbenzol, geeicht durch Lichtstreuung.

Als Diphenole, Kettenabbrecher, Verzweiger sowie Additive und Farbstoffe sind die bereits für das Phasengrenzflächenpolycarbonat beschriebenen Verbindungen geeignet.

5 Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind auch die Polycarbonate wie sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden und deren Verwendung zur Herstellung von Extrudaten und Formkörpern, insbesondere solchen zur Verwendung im transparenten Bereich, ganz besonders im Bereich optischer Anwendungen wie z.B. Platten, Stegplatten, Verglasungen, Streuscheiben, Lampenabdeckungen oder  
10 optischer Datenspeicher, wie Audio-CD, CD-R(W), DVD, DVD-R(W), Minidiscs in ihren verschiedenen nur lesbaren oder aber einmalbeschreibbaren gegebenenfalls auch wiederholt beschreibbaren Ausführungsformen.

15 Die Extrudate und Formkörper aus dem erfindungsgemäßen Polymeren sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Weitere Anwendungen sind beispielsweise, ohne jedoch den Gegenstand der vorliegenden Erfindung einzuschränken:

- 20 1. Sicherheitsscheiben, die bekanntlich in vielen Bereichen von Gebäuden, Fahrzeugen und Flugzeugen erforderlich sind, sowie als Schilde von Helmen.
2. Folien
3. Blaskörper (s.a. US-A 2 964 794), beispielsweise 1 bis 5 Gallon Wasserflaschen.
- 25 4. Lichtdurchlässige Platten, wie Massivplatten oder insbesondere Hohlkammerplatten, beispielsweise zum Abdecken von Gebäuden wie Bahnhöfen, Gewächshäusern und Beleuchtungsanlagen.
5. Optische Datenspeicher, wie Audio CD's, CD-R(W)'s, DCD's, DVD-R(W)'s, Minidiscs und den Folgeentwicklungen
- 30 6. Ampelgehäuse oder Verkehrsschilder



7. Schaumstoffe mit offener oder geschlossener gegebenenfalls bedruckbarer Oberfläche
8. Fäden und Drähte (s.a. DE-A 11 37 167)
9. Lichttechnische Anwendungen, gegebenenfalls unter Verwendung von Glasfasern für Anwendungen im transluzenten Bereich
10. Transluzente Einstellungen mit einem Gehalt an Bariumsulfat und oder Titandioxid und oder Zirkoniumoxid bzw. organischen polymeren Acrylatkautschuken (EP-A 0 634 445, EP-A 0 269 324) zur Herstellung von lichtdurchlässigen und lichtstreuenden Formteilen.
11. Präzisionsspritzgussteile, wie Halterungen, z.B. Linsenhalterungen; hier werden gegebenenfalls Polycarbonate mit Glasfasern und einem gegebenenfalls zusätzlichen Gehalt von 1-10 Gew. % Molybdändisulfid (bez. auf die gesamte Formmasse) verwendet.
12. optische Geräteteile, insbesondere Linsen für Foto- und Filmkameras (DE-A 27 01 173).
13. Lichtübertragungsträger, insbesondere Lichtleiterkabel (EP-A 0 089 801) und Beleuchtungsleisten
14. Elektroisolierstoffe für elektrische Leiter und für Steckergehäuse und Steckverbinder sowie Kondensatoren.
15. Mobiltelefongehäuse.
16. Network interface devices
17. Trägermaterialien für organische Fotoleiter
18. Leuchten, Scheinwerferlampen, Streulichtscheiben oder innere Linsen.
19. Medizinische Anwendungen wie Oxygenatoren, Dialysatoren.
20. Lebensmittelanwendungen, wie Flaschen, Geschirr und Schokoladenformen.
21. Anwendungen im Automobilbereich, wie Verglasungen oder in Form von Blends mit ABS als Stoßfänger.
22. Sportartikel wie Slalomstangen, Skischuhschnallen.
23. Haushaltsartikel, wie Küchenspülen, Waschbecken, Briefkästen
24. Gehäuse, wie Elektroverteilerkästen

25. Gehäuse für elektrische Geräte wie Zahnbürsten, Föhne, Kaffeemaschinen, Werkzeugmaschinen, wie Bohr-, Fräs-, Hobelmaschinen und Sägen
26. Waschmaschinen-Bullaugen
27. Schutzbrillen, Sonnenbrillen, Korrekturbrillen bzw. deren Linsen.
- 5 28. Lampenabdeckungen
29. Verpackungsfolien
30. Chip-Boxen, Chipträger, Boxen für Si-Wafer
31. Sonstige Anwendungen wie Stallmasttüren oder Tierkäfige.

**Beispiel:** Bericht über zerstörungsfreie Prüfung mittels Helium-Vakuumtest an einem Ausdampfextruder. Der Lecksucher/Heliumdetektor (Gerät der Firma Leybold Typ 200) wurde vor der Vakuumpumpe angeschlossen und der Extruder, Seitenextruder, Abscheider, Schaugläser und Schneckengehäuse sowie alle Flanschverbindungen in diesem Bereich überprüft. Das Prüfgerät hat eine Ansprechzeit von  $<5$  sec. Der Grundpegel der Anlage wurde mit  $< 10^{-5}$  liter He x bar/s bestimmt. Das Schneckengehäuse war mit  $8 \times 10^{-5}$  liter Hex bar/s dicht, wohingegen ein Schauglas mit einer Leckrate  $10^{-3}$  liter He x bar/s als Leck identifiziert wurde.

10 Weitere Beispiele in Vorbereitung durch Labor Dr. Ebert + ZF-DAU

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat nach dem Phasengrenzflächen-  
verfahren unter Verwendung von Apparaten deren Leckrate  $< 10^{-3}$  Liter  
He x mbar/s beträgt.  
5
2. Polycarbonat erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 1.
3. Verwendung des Polycarbonats gemäß Anspruch 2 zur Herstellung von  
Formkörpern und Extrudaten.
4. Formkörper und Extrudate enthaltend Polycarbonat gemäß Anspruch 2.
- 10 5. Optische Datenspeicher enthaltend Polycarbonat gemäß Anspruch 2.
6. Verfahren zur Herstellung von Formkörpern und Extrudaten aus Polycarbonat  
unter Verwendung von Apparaten deren Leckrate  $< 10^{-3}$  Liter He x mbar/s  
beträgt.
- 15 7. Formkörper und Extrudate erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch  
6.

**Herstellung von besonders wenig durch Sauerstoff geschädigtem Polycarbonat**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polycarbonat nach dem Phasengrenzflächenverfahren unter Verwendung von Apparaten deren Leckrate  $< 10^{-3}$  Liter He x mbar/s beträgt sowie die damit erhältlichen Polycarbonate.